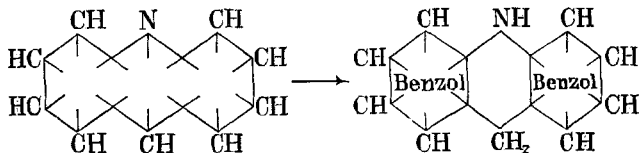


Das experimentelle Material, aus welchem diese Gesetze abgeleitet sind, ist in den folgenden Mittheilungen niedergelegt.

Ob das nämliche Hydrirungsgesetz auch für andere tricyclische Systeme gültig ist, konnte wegen mangelnden Versuchsmaterials leider nicht festgestellt werden. Ich halte es aber für wahrscheinlich. Dafür spricht unter Anderem ein Vergleich der Eigenschaften des basischen Acridins und des nichtbasischen Hydroacridins<sup>1)</sup>:

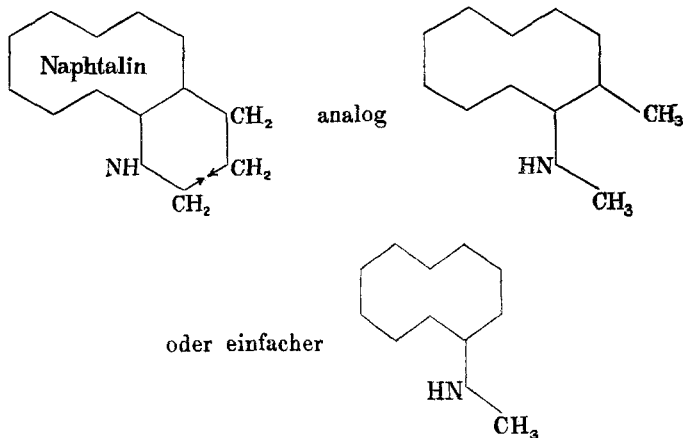


### 392. Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt: Ueber Aethyl- $\alpha$ -naphtylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nach den Erörterungen der vorangehenden Mittheilung sollte das vierfach hydrirte  $\alpha$ -Naphtochinolin Functionen eines alkylirten  $\alpha$ -Naphthylamins besitzen:

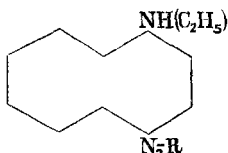


<sup>1)</sup> S. a. Bamberger und Kitschelt, diese Berichte XXIII, 1565.

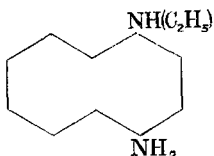
Da eine derartige Base bisher — zwar dargestellt — aber kaum untersucht worden ist, so mussten wir uns zunächst dieser Aufgabe unterziehen, bevor wir das Studium des hydrierten Naphtochinolins in Angriff nahmen.

Wir wählten  $\alpha$ -Aethylnaphtylamin und untersuchten dasselbe in Bezug auf die für unsere Zwecke wesentlichste Reaction, nämlich diejenige gegen Diazoverbindungen.

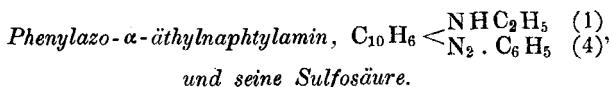
Es erzeugt mit denselben — nicht minder leicht wie  $\alpha$ -Naphtylamin — Azofarbstoffe, deren Formel



aus der Natur ihrer Spaltungsproducte mit Sicherheit hervorgeht. Unter diesen befindet sich nämlich ein äthylirtes Paranaptylendiamin,



welches die für Paradiamine charakteristische Reaction mit Chlorkalk — Bildung eines Chlorimids — zeigt und auch insofern an das gewöhnliche 1,4-Naphtylendiamin erinnert, als es mit den bekannten Farbagentien der Paradiamine — Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, Anilin und Bichromat, *m*-Tolylendiamin und Bichromat — zwar Färbungen giebt, aber doch solche, welche sich von denjenigen der Paradiamine des Benzols wesentlich unterscheiden <sup>1)</sup>.



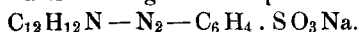
Obiger Farbstoff scheidet sich in Form seines Chlorhydrats als glänzender, rother Krystallbrei aus, wenn man eine wässrige Diazobenzolchloridlösung (1 Mol.) in die alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Aethylnaphtylamin (1 Mol.) einträgt. Durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem er in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, nimmt er die Form prächtiger violettbrauner Nadeln von metallischem, grünem Oberflächen-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Farbreactionen des 1,4-Naphtylendiamins vergl. Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 5, 7, 8.

schimmer an, welche bei  $181^{\circ}$  schmelzen. Das Salz wird durch viel Wasser in die Säure und die gelbroth gefärbte Basis zerlegt<sup>1)</sup>.

Da es nicht ohne erheblichen Materialverlust möglich ist, die Spaltungsstücke dieses Farbstoffs zu trennen, so stellten wir seine Sulfosäure dar, indem wir wie oben verfahren — nur dass statt der Lösung des Diazobenzolchlorids eine wässrige Suspension der äquivalenten Menge diazotirter Sulfanilsäure in Anwendung kam. Die Phenylazo- $\alpha$ -äthylnaphtylaminsulfosäure scheidet sich sogleich als voluminöser, metallisch glänzender Krystallbrei aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen ein dunkel carmoisinrothes Krystallpulver von prächtig grünem Metallglanz darstellt. In heissem Alkohol löst es sich mit bläustichiger, tiefrother Farbe auf, um auf Zusatz von Wasser wieder in der oben beschriebenen Form auszufallen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist prachtvoll violett. In Alkalien löst es sich mit orangerother Farbe auf.

Das Natriumsalz erhält man durch Aussalzen der wässrigen Lösung in tiefrothen Flocken, welche beim Stehen krystallinisch und flimmernd werden. Der Metallgehalt entspricht der Formel



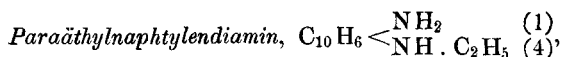
0.3761 g Substanz gaben 0.0752 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$

Na 6.26

Gefunden

6.47 pCt.



entsteht durch Reduction des eben beschriebenen Farbstoffs. Man suspendirt ihn in kochendem Wasser und fügt so lange eine Lösung von Zinnsalz in concentrirter Salzsäure hinzu, bis die tiefrothe Farbe der Flüssigkeit durch eine schmutzig braune ersetzt ist. Nach dem Erkalten giesst man in überschüssige Natronlauge. Das Diamin wird mit Aether ausgeschüttelt und durch trockenes Salzsäuregas als Hydrochlorat ausgefällt. Man löst dasselbe möglichst rasch in Weingeist und bringt es durch vorsichtigen Zusatz von Aether wieder zur Abscheidung.

Bei schneller Krystallisation scheidet es sich als weisses, krystallinisches Pulver ab, bei langsamerer in Form atlasglänzender, flacher Nadeln, deren silberweisse Farbe an der Luft allmählich grünlich

<sup>1)</sup> Derselbe Farbstoff ist inzwischen von Karl Eicker (diese Berichte XXIII, 3803) dargestellt worden. Die Angaben dieses Chemikers stimmen mit unseren Beobachtungen überein. Bei dieser Gelegenheit sei übrigens darauf hingewiesen, dass  $\alpha$ -Aethylnaphtylamin in saurer Lösung mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat nach kurzer Zeit eine tief carmoisinrothe Farbe giebt — was insofern nicht ohne Bedeutung ist, als auch das analog gebaute Tetrahydro- $\alpha$ -naphtochinolin diese Erscheinung zeigt (s. die [folgende] VI. Mittheilung über Hydrochinoline).

wird. In Wasser ist es sehr leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Es schmilzt noch nicht bei 300°.

0.1216 g Substanz gaben 0.1348 g AgCl.

Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2$ , 2 HCl

Cl 27.41

Gefunden

27.21 pCt.

Die Base fällt auf Zusatz von Alkalien in farblosen Oeltropfen aus, deren Geruch an rohes  $\alpha$ -Naphthylamin erinnert; sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr viel mehr, in den üblichen organischen Solventien leicht löslich und färbt sich unter dem Einfluss von Luft und Licht schnell dunkel.

Das äthylirte *p*-Naphtylendiamin unterscheidet sich in seinen Farbreactionen wesentlich von den Paradiaminen des Benzols. Es giebt:

Mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eine schwach braune Färbung und Trübung.

Mit Anilin, Kaliumbichromat und Eisessig unter Trübung eine braunrothe, beim Kochen dunkelbordeauxroth werdende Farbe.

Mit Kaliumbichromat und salzsaurem *m*-Tolylendiamin ein Blaugrün, welches beim Kochen in Roth übergeht.

Chlorkalk scheidet aus der angesäuerten Lösung des Aethylnaphtylendiamins ein in Alkohol, Aether und Ligroin leicht lösliches Chlorimid in Gestalt einer milchigen, sich schnell zu gelblich weissen Flocken zusammenballenden Trübung ab, welches mit einer alkoholischen Lösung von Anilin und Salzsäure eine tiefrothe Färbung liefert.

### 393. Eug. Bamberger und L. Stettenheimer: Ueber Tetrahydro- $\alpha$ -naphtochinolin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

[VI. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

$\alpha$ -Naphtochinolin nimmt bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure vier Atome Wasserstoff auf; das resultirende Tetrahydrür

